

**HEAT-RESISTANT ADHESIVE MATERIAL AND ITS APPLICATION METHOD**

Patent Number: JP5335379  
Publication date: 1993-12-17  
Inventor(s): YOKURA MITSUYOSHI; others: 02  
Applicant(s): TORAY IND INC  
Requested Patent: ☒ JP5335379  
Application Number: JP19920142915 19920603  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01L21/60; C08G73/10; H01L21/312  
EC Classification:  
Equivalents: JP3196320B2

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:**To obtain the title adhesive material wherein its gas amount generated in a curing operation is extremely small as well as its adhesive property, its chemical-resistant property and its dimensional stability are excellent.  
**CONSTITUTION:**The title adhesive material is composed of the following: a heat-resistant insulating film; and a polyimide-based resin layer which is formed at least on one face of the heat-resistant insulating film. The acid component of the polyimide-based resin layer is aromatic tetracarboxylic acid dianhydride which is composed mainly of benzophenone tetracarboxylic acid dianhydride. In addition, a diamine component is composed mainly of siloxane-based diamine and contains 2.5 to 19mol% of paraphenylenediamine. In addition, the gas amount generated, at a heating temperature of 100 deg.C or higher and 300 deg.C or lower, of the polyimide-based resin layer is set at 250ppm or lower. Such a material is used as an adhesive for film carrier tape use, lead frame fixation use or the like.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-335379

(43)公開日 平成5年(1993)12月17日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 L 21/60	3 1 1 W	6918-4M		
C 0 8 G 73/10		9285-4J		
H 0 1 L 21/312	B	7352-4M		

審査請求 未請求 請求項の数4(全7頁)

(21)出願番号	特願平4-142915	(71)出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22)出願日	平成4年(1992)6月3日	(72)発明者	与倉 三好 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72)発明者	小村 誠 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72)発明者	三浦 康男 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54)【発明の名称】 耐熱性接着材料およびその使用方法

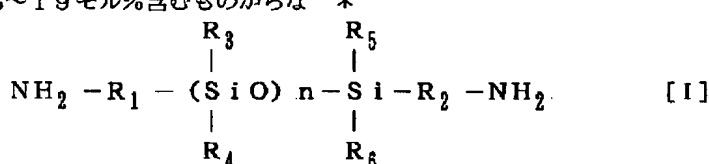
(57)【要約】

【構成】本発明は、耐熱性絶縁フィルムと、該耐熱性絶縁フィルムの少なくとも片面に形成されたポリイミド系樹脂層とからなり、該ポリイミド系樹脂の酸成分がベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を主成分とする芳香族テトラカルボン酸二無水物であり、ジアミン成分がシロキサン系ジアミンを主成分として、かつパラフェニレンジアミンを2.5モル%～30モル%含むものからなり、しかも、該ポリイミド系樹脂層が、加熱温度100℃以上300℃以下における発生ガス量が250ppm以下であることを特徴とする耐熱性接着材料を提供するものである。

【効果】本発明によれば、耐熱性、電気特性、耐薬品性、寸法安定性が優れ、さらに接着性の著しく改良された耐熱性接着材料を得ることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】耐熱性絶縁フィルムと、該耐熱性絶縁フィルムの少なくとも片面に形成されたポリイミド系樹脂層とからなり、該ポリイミド系樹脂層の酸成分がベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を主成分とする芳香族テトラカルボン酸二無水物であり、ジアミン成分がシロキサン系ジアミンを主成分として、かつパラフェニレンジアミンを2.5モル%～19モル%含むものからなる\*



(ただし、式中nは1以上の整数を示す。またR1およびR2は、それぞれ同一または異なって、低級アルキレン基またはフェニレン基を示し、R3、R4、R5およびR6は、それぞれ同一または異なって、低級アルキル基、フェニル基またはフェノキシ基を示す。)

【請求項3】請求項1記載の耐熱性接着材料を、フィルムキャリアテープ用接着剤として使用する方法。

【請求項4】請求項1記載の耐熱性接着材料を、リードフレーム固定用またはリードオンチップ用接着剤として使用する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は耐熱性接着材料およびその使用方法に関するものであり、更に詳しくは高い接着力を有し、かつ寸法安定性に優れた高品位な耐熱性接着材料およびその使用方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、耐熱性フィルムはその樹脂特有の特徴を生かし種々の分野で使用されている。例えば、金属箔と接着剤で積層したFPC（フレキシブルプリント基板）、TAB用のフィルムキャリアテープなどは周知のとおりである。これらは、ポリイミドなどの耐熱性樹脂フィルムと金属箔とをエポキシ樹脂系、アクリル樹脂系、ポリアミド樹脂系、NBR系などの接着剤で張り合わせてられている。このようなフィルムキャリアテープの諸特性は、使用する接着剤の性能でほぼ決まり、ポリイミドフィルムの有する優れた耐熱性、耐薬品性、電気特性、機械特性などを十分に生かしていないのが実情である。たとえば、耐熱性については、ポリイミドの耐熱性が350℃以上であるにもかかわらず、フィルムキャリアテープの半田耐熱性は通常300℃以下である。

【0003】このような問題点を解決するものとして、接着剤を用いずに金属箔表面にポリイミド前駆体ないしポリイミドの有機極性溶媒溶液を直接塗布したあと、溶媒の乾燥除去、イミド化するもの、あるいはポリイミド系接着剤でポリイミドフィルムと金属箔を張り合わせる

＊り、しかも、該ポリイミド系樹脂層の、加熱温度100℃以上300℃以下における発生ガス量が250ppm以下であることを特徴とする耐熱性接着材料。

【請求項2】シロキサン系ジアミンが次の一般式(I)で表わされるものである請求項1記載の耐熱性接着材料。

## 【化1】

ものなどが知られている。しかしながら、前者はICチップを搭載するデバイスホルの加工が困難であるため実用化に至っていない。また後者によるものは、耐熱性、耐薬品性、電気特性などは前者の接着剤より優れたものが得られるが、銅箔と耐熱性樹脂フィルムを張り合わせたあとの、キュア時にイミド化反応に伴う縮合水発生のため銅箔と耐熱性樹脂との間に発泡が生ずる重大な問題点があるため実用化されていないのが現状である。またLOC(lead on chip)用接着テープに使用する場合には、NIKKEIMICRODEVICES 1989年9月号などに記載されているごとく、キュア時の発生ガスが基板金属表面を汚染し、接着力低下やパッケージクラック発生原因になる問題があるため、発生ガスのない耐熱性接着剤テープが求められているが、まだ実用化にいたっていないのが実情である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる従来技術の諸欠点に鑑み創案されたものであって、その目的とするところは、ポリイミド系樹脂を使用したものでありながら、キュア時に発生するガス量が極めて少なく、しかも優れた接着性、耐薬品性および寸法安定性を有する耐熱性接着材料を提供するところにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、耐熱性絶縁フィルムと、該耐熱性絶縁フィルムの少なくとも片面に形成されたポリイミド系樹脂層とからなり、該ポリイミド系樹脂層の酸成分がベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を主成分とする芳香族テトラカルボン酸二無水物であり、ジアミン成分がシロキサン系ジアミンを主成分として、かつパラフェニレンジアミンを2.5モル%～19モル%含むものからなり、しかも、該ポリイミド系樹脂層の、加熱温度100℃以上300℃以下における発生ガス量が250ppm以下であることを特徴とする耐熱性接着材料により達成される。

【0006】本発明における耐熱性絶縁フィルムとしては、融点が280℃以上のもの、あるいはJIS C40

03で規定される長時間連続使用の最高許容温度が121℃以上のもののいずれかでの条件を満足する高分子樹脂フィルムであればよい。

【0007】これらの高分子樹脂フィルムとしては、ビスフェノール類のジカルボン酸の縮合物であるポリアリレート、ポリスルホン、またはポリエーテルスルホンに代表されるポリアリルスルホン、ベンゾテトラカルボン酸と芳香族イソシアネートとの縮合物、あるいはビスフェノール類、芳香族ジアミン、ニトロフタル酸の反応から得られる熱硬化性ポリイミド、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミド、芳香族ポリエーテルアミド、ポリフェニレンスルファイド、ポリアリルエーテルケトン、ポリアミドイミド系樹脂フィルム等があげられる。これらの高分子樹脂フィルムの中でも、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミド、特にピロメリット酸二無水物、あるいはビフェニルテトラカルボン酸二無水物とジアミノジフェニルエーテル、パラフェニレンジアミンなどの芳香族ジアミンとの縮合物である芳香族ポリイミド樹脂フィルムは特に好ましい。また当然の事ながら、上記耐熱性樹脂フィルム表面は、コロナ放電処理、低温プラズマ処理など目的に応じ接着性改良の処理が施されているほうが好ましい。

【0008】本発明に用いられるポリイミド系樹脂の酸成分としては、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等のベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を主成分とした芳香族テトラカルボン酸二無水物であれば良く、他の酸成分を混合して用いることもできる。ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物の使用量は全酸成分中で50モル%以上が好ましく、より好ましくは、60モル%以上である。

【0009】混合可能な酸二無水物の具体例としては、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス

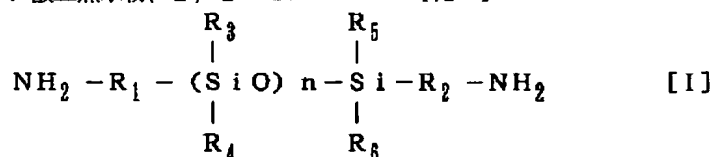
\* (3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 7, 8-フェナントレン、テトラカルボン酸二無水物、などが用いられる。これらは単独或いは2種以上混合して用いられる。

【0010】本発明において使用されるポリイミド系樹脂のジアミン成分としては、シロキサン系ジアミンを主成分とし、他のジアミン成分として、パラフェニレンジアミンを全ジアミン成分中、2.5モル%～19モル%含むことが重要である。全ジアミン化合物中のシロキサン系ジアミンの割合はイミド化後のカール防止効果および接着性の向上効果の点からは、50モル%以上97.5モル%以下であることが好ましい。より好ましくは、60モル%以上95モル%以下である。パラフェニレンジアミンの量が、2.5モル%未満ではイミド化後の耐薬品性が低下する。19モル%より多い場合は接着性が低下するため、2.5モル%以上19モル%以下であることが必要である。好ましくは、50モル%以上19モル%以下である。

【0011】本発明において使用されるシロキサン系ジアミンとしては、次の一般式(Ⅰ)で表わされるものが挙げられる。

【0012】

【化2】



(ただし、式中nは1以上の整数を示す。またR1およびR2は、それぞれ同一または異なって、低級アルキレン基またはフェニレン基を示し、R3、R4、R5およびR6は、それぞれ同一または異なって、低級アルキル基、フェニル基またはフェノキシ基を示す。)【Ⅰ】の具体例としては、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(4-アミノフェニル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェノキシ-1, 3-ビス(4-アミノエチル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-

ヘキサメチル-1, 5-ビス(4-アミノフェニル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ビス(2-アミノエチル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニル-3, 3-ジメチル-1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(4-アミノエチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニル

ル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(5-アミノベンチル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(2-アミノエチル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(4-アミノブチル)ジシロキサン、1, 3-ジメチル-1, 3-ジメトキシ-1, 3-ビス(4-アミノブチル)ジシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(2-アミノエチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(4-アミノブチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(5-アミノベンチル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチル-1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサエチル-1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサプロピル-1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサンなどが挙げられる。

【0013】上記シロキサン系ジアミンは、単独または二種以上混合して用いられる。

【0014】上記芳香族テトラカルボン酸二無水物とシメ

「TG : Thermogravimetric Analysis

DTG : Derivative Thermogravimetric Analysis

MS : Mass Spectrometry

により測定して求めたものである。

【0018】耐熱性絶縁フィルムに、芳香族テトラカルボン酸二無水物とパラフェニレンジアミンを含むシロキサン系ジアミンを主成分とするポリイミド系樹脂を塗布し、イミド化した薄膜を有する耐熱性絶縁材料であって、かつ該接着材料は加熱温度100～300℃において発生するガス量が250ppm以下の条件を満足するものを得る方法としては、例えば次の方法が挙げられる。

【0019】すなわち耐熱性絶縁フィルム上に、上記ポリアミック酸ワニスを含む溶媒溶液を製膜用スリットから吐出させて均一に塗工する。この塗工方法としてはロールコータ、ナイフコータ、密封コータ、コンマコータ、ドクターブレードフロートコータなどによるものが挙げられる。次に上記のように耐熱性樹脂フィルムに塗工した溶液の溶媒を、通常60℃～190℃程度の温度で連続的または断続的に10～60分間で加熱除去した後、さらにイミド化およびガス発生量を250ppm以下となすための加熱処理を行なう。イミド化およびガス発生量を250ppm以下となすための加熱処理としては200～350℃の範囲で1～15分程度の加熱処理を行なうことが好ましい。

【0020】このようにして耐熱性樹脂フィルム上に5～30μmのポリアミック酸のイミド化した薄膜を形成

\*ロキサン系ジアミンとの反応は、従来公知の方法に準じて行うことができる。例えば、略化学量論量の酸成分とジアミン成分とを、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒中で、0～80℃の温度で反応させれば良い。これらの溶媒は、単独あるいは2種以上混合して用いられ、ポリアミック酸が析出しない程度であれば、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン等を加えても良い。

【0015】上記の反応で得られるポリアミック酸ワニスの濃度は、特に限定されないが、通常5～60重量%が好ましく、10～40重量%が特に好ましい。

【0016】本発明の耐熱性接着材料は、上述のような耐熱性絶縁フィルムにベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物とパラフェニレンジアミンを含むシロキサン系ジアミンを主成分とする樹脂を塗布し、イミド化した薄膜を有する耐熱性絶縁材料であって、かつ該接着材料は加熱温度100～300℃において発生するガス量が250ppm以下の条件を満足することが重要である。

【0017】ここで、耐熱性接着材料の加熱温度100～300℃において発生するガス量とは該耐熱性接着材料のサンプルについて後述するTG・DTG-MS法

(熱重量分析)

(微分熱重量分析)

(質量分析)

する。その後、汚染防止、キズ防止などの必要に応じ、厚み15～60μmのポリエステルフィルム、ポリプロピレンなどの保護フィルムをイミド化せしめた薄膜上に張り合わせておくことが好ましい。

【0021】本発明による耐熱性接着材料の加熱温度100～300℃において発生ガス量が250ppm以下であれば金属箔、耐熱樹脂などと接着した場合の発泡は無いが、好ましくは150ppm以下、より好ましくは100ppm以下が良い。

【0022】本発明品の使用例の一部として、耐熱樹脂フィルム同志の積層、金属との積層、例えば銅箔と積層するフレキシブプリント基板用途、LOC用接着テープ、TAB用キャリアテープなど種々あげられる。

【0023】具体例としてTAB用フィルムキャリアテープに使用する場合には、本発明品を使用目的の幅にスリットしたあと、穿孔機でスプロケットホールおよびICを搭載するデバイスホールをパンチングしたあと、ポリイミド樹脂上の保護フィルムを剥がし、吸着水分を除去後、金属箔と重ね合わせ150℃以上350℃で加熱圧着すれば良い。接着力向上のためにはさらに加熱キュアを施したほうが好ましい。圧着の温度、圧力および加熱キュアの条件は樹脂の組成、膜厚、銅箔の表面粗さなどによって適宜選定すればよい。また、加熱圧着の方法は、一般的に加熱ロールによる方法が好ましい。

【0024】リードフレーム固定用またはLOC用接着テープに使用する場合には、耐熱樹脂フィルム両面に接着層を施し使用目的のサイズにカットしたあとリードフレームに該接着テープを接着し、さらにICチップを接着固定すれば良い。

【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下の説明で発泡、加熱時の発生ガス量および接着力はそれぞれ次の方法で評価および測定したものである。

【0026】[発泡] 銅箔をエッチング除去後、接着剤表面を光学顕微鏡によって観察した。

【0027】[発生ガス量] イミド化した薄膜を有する試料約100mgを精密化学天秤で秤量後、TG・DTG-MS法によって測定した。

【0028】TG・DTG-MS法とは、TG装置にMS装置を直結して、重量変化と同時に、加熱時に試料から発生するガスの濃度変化を温度の関数として追跡する手法である。測定機および測定条件はつぎのとおりである。

【0029】測定機 ; 島津製作所(株)製TG(マイクロ天秤)-MS同時測定装置

データ処理; 東レリサーチセンター製データ処理システム“THADAP-TGMS”

測定精度 ; 10ppm

測定モード; 試料を白金製容器に入れてあらかじめ50℃で6時間真空乾燥した後、TG装置にセット後、乾燥ヘリウムを50ml/分で12時間以上流してから、10℃/分で昇温を開始し、400℃までのTG-MS曲線を測定し、100℃から300℃の発生ガスの総量を求めた。

【0030】[接着力]

①TAB用

JIS C-6481に準拠し、幅2mmの試料を180°剥離をテンシロンにて、引張り速度50mm/分で測定した。実用的は、0.8kg/cm以上の接着力が必要とされる。

【0031】②LOC用

JIS C-6481に準拠し、幅2mmの試料を90°剥離をテンシロンにて、引張り速度50mm/分で測定した。実用的は、0.8kg/cm以上の接着力が必要とされる。

【0032】実施例1

温度計、攪拌装置、環流コンデンサおよび乾燥N<sub>2</sub>、吹込口を供えた300mlの4口フラスコにN、N-ジメチルアセトアミド105g入れ窒素気流下で1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン12.52g(90mol%)およびp-フェニレンジアミン0.605g(10mol%)

を溶解したあと、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物14.431g(80mol%)およびピロメリット酸二無水物4.352g(20mol%)を加え、10℃で1時間攪拌を続けた。その後50℃で3時間攪拌して反応させポリアミック酸ワニスを得た。

【0033】該ワニスをあらかじめAr雰囲気中で低温プラズマ処理した50μmのポリイミドフィルム(“ユービレックス”50S(宇部興産(株)製))に乾燥後の膜厚が20μmになるように塗工し、80℃で10分、ついで、130℃で10分、さらに、160℃で15分乾燥した。該塗工品をイミド化のため250℃で4分加熱処理を施した。該フィルムの発生ガス量を測定したところ50ppm以下であった。

【0034】上記作製フィルムを、幅10mmにスリット加工し、予備乾燥を80℃で3分したあと、リードフレーム用金属箔として用いられている42合金と重ね合わせ、表面温度250℃に加熱したロールラミネータで線圧10kg/cm、速度1m/分で張り合わせ、さらに窒素雰囲気下で加熱ステップキュア(キュア条件;

[80℃, 30分] + [80℃~150℃の昇温, 30分] + [150℃, 60分] + [150℃~250℃の昇温, 30分] + [250℃, 120分] + 室温まで徐冷)した。キュア品の発泡は認められない上、接着力は2.5kg/cm以上で、LOC用接着テープとして実用レベルを十分満足するものであった。

【0035】実施例2

実施例1と同様の反応装置にN、N-ジメチルアセトアミド105g入れ窒素気流下で1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン14.933g(95mol%)およびp-フェニレンジアミン0.342g(5mol%)を溶解したあと、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物18.345g(90mol%)およびピロメリット酸二無水物1.379g(10mol%)を加え、10℃で1時間攪拌を続けた。その後50℃で3時間攪拌して反応させポリアミック酸ワニスを得た。

【0036】該ワニスを実施例1と同様に低温プラズマ処理した75μmのポリイミドフィルム(“ユービレックス”75S(宇部興産(株)製))に乾燥後の膜厚が10μmになるように塗工し80℃で10分、ついで、120℃で10分、さらに、150℃で15分乾燥した。該塗工品をイミド化のため210℃で5分、加熱処理を施した。該フィルムの発生ガス量を測定したところ50ppm以下であった。

【0037】上記作製フィルムの樹脂塗工面と、75μmのポリイミドフィルム(“カプトン”300K(東レ・デュボン(株)製))と重ね合わせ表面温度250℃に加熱したロールラミネータで線圧7kg/cm、速度1m/分で張り合わせ、さらに窒素雰囲気下で、実施例

1と同様に加熱キュアした。キュア品は発泡がなく、接着力2.3kg/cmで、耐熱積層テープとして実用レベルを十分満足するものであった。

#### 【0038】実施例3

実施例1と同様の反応装置に、N,N-ジメチルアセトアミド105g入れ窒素気流下で1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン13.62g(85mol%)およびp-フェニレンジアミン1.046g(15mol%)を溶解したあと、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物20.782g(100mol%)を加え、10℃で1時間攪拌を続けた。その後50℃で3時間攪拌して反応させポリアミック酸ワニスを得た。

【0039】該ワニスをあらかじめAr雰囲気中で低温プラズマ処理した75μmのポリイミドフィルム(“ユービレックス”75S(宇部興産(株)製))に乾燥後の膜厚が12μmになるように塗工し、80℃で10分、ついで、130℃で10分、さらに、150℃で15分乾燥した。該塗工品をイミド化のため250℃で5分加熱処理を施した。該フィルムの発生ガス量を測定したところ50ppm以下であった。

【0040】上記作製フィルムを、幅35mmにスリットしたあと、穿孔機でスプロケットホールおよびデバイスホール加工したあと、80℃で3分予備乾燥後、35μmの電解銅箔(JLP10Z日鉾グールドフォイル(株)製)を表面温度250℃に加熱したロールラミネータで線圧5kg/cm、速度1m/分で張り合わせ、さらに窒素雰囲気下で、実施例1と同様に加熱ステップキュアした。キュア後の発泡は認められない上、接着力は2.5kg/cm以上で、TAB用フィルムキャリアテープとして実用レベルを十分満足するものであった。

#### 【0041】比較例1

実施例1と同様の反応装置に、N,N-ジメチルアセトアミド105g入れ窒素気流下で1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン15.239g(100mol%)を溶解したあと、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物19.76g(100mol%)を加え10℃で1時間攪拌を続けた。その後50℃で3時間攪拌して反応させポリアミック酸ワニスを得た。

【0042】該ワニスをあらかじめAr雰囲気中で低温プラズマ処理しておいた75μmのポリイミドフィルム(“ユービレックス”75S(宇部興産(株)製))に乾燥後の膜厚が12μmになるように塗工し80℃で10分、ついで、130℃で10分、さらに、150℃で15分乾燥した。該塗工品をイミド化のため250℃で5分加熱処理を施した。該フィルムの発生ガス量を測定したところ50ppm以下であった。

【0043】上記作製フィルムを幅35mmにスリットしたあと、穿孔機でスプロケットホールおよびデバイス

ホール加工したあと、予備乾燥を実施例1と同じ条件で行った後、35μmの電解銅箔(JLP10Z日鉾グールドフォイル(株)製)と重ね合わせ表面温度220℃に加熱したロールラミネータで線圧5kg/cm、速度1m/分で張り合わせ、さらに窒素雰囲気下で、実施例1と同様に加熱キュアした。キュア品の発泡はなく、接着力も2.2kg/cmあったが、接着剤がアセトンに一部溶解または膨潤し耐薬品性が不足であり、TAB用フィルムキャリアテープとしては、満足と言えないレベルであった。

#### 【0044】比較例2

温度計、攪拌装置、還流コンデンサおよび乾燥N<sub>2</sub>、吹込口を供えた500mlの4口フラスコにN,N-ジメチルアセトアミド183g入れ窒素気流下で1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン4.97g(20mol%)およびp-フェニレンジアミン8.652g(80mol%)を溶解したあと、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物32.20g(100mol%)を加え10℃で1時間攪拌を続けた。その後50℃で3時間攪拌して反応させポリアミック酸ワニスを得た。

【0045】該ワニスを75μmのポリイミドフィルム(“ユービレックス”75S(宇部興産(株)製))に乾燥後の膜厚が10μmになるように塗工し80℃で10分、ついで、120℃で10分、さらに、150℃で15分乾燥した。該フィルムの発生ガス量を測定したところ1500ppmであった。

【0046】上記作製フィルムを幅35mmにスリットしたあと、穿孔機でスプロケットホールおよびデバイスホール加工したあと、予備乾燥を実施例1と同じ条件で行った後、35μmの電解銅箔(JLP10Z日鉾グールドフォイル(株)製)と重ね合わせ表面温度220℃に加熱したロールラミネータで線圧5kg/cm、速度1m/分で張り合わせ、さらに窒素雰囲気下で、実施例1と同様に加熱キュアした。キュア品の発泡は全面に発生しており、TAB用フィルムキャリアテープとしては、実用できないレベルであった。

#### 【0047】比較例3

実施例1と同様の反応装置に、N,N-ジメチルアセトアミド105g入れ窒素気流下で1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン10.153g(60mol%)およびp-フェニレンジアミン2.942g(40mol%)を溶解したあと、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物21.916g(100mol%)を加え10℃で1時間攪拌を続けた。その後50℃で3時間攪拌して反応させポリアミック酸ワニスを得た。該ワニスを75μmのポリイミドフィルム(“ユービレックス”75S(宇部興産(株)製))に乾燥後の膜厚が1

11

2 $\mu$ mになるように塗工し80℃で10分、さらに、130℃で10分、さらに、160℃で15分乾燥した。ついで該塗工品に250℃で5分加熱処理を施して、イミド化および発生ガス量を制御する処理を行なった。得られたフィルムの発生ガス量を測定したところ50ppm以下であった。

【0048】上記作製フィルムを幅35mmにスリットしたあと、穿孔機でスプロケットホールおよびデバイスホール加工し、予備乾燥を80℃で3分したあと、35 $\mu$ mの電解銅箔（JLP 1oz日鉱グールドフォイル（株）製）と重ね合わせ、表面温度270℃に加熱した

ロールラミネータで線圧7kg/cm、速度1m/分で

12

張り合わせを試みたが、まったく接着しなかった。

【0049】さらに窒素雰囲気下で、実施例1と同様に加熱キュアしたが接着力はなく、TAB用フィルムキャリアテープとしては実用できないレベルであった。

【0050】

【発明の効果】本発明は、上述のごとく構成したので、金属、耐熱性樹脂などと接着が容易に可能な上、キュア時に発生するガス量が極めて少なく、また張り合わせキュア後の発泡がなく、さらに接着性、耐熱性、電気特性、耐薬品性、寸法安定性が優れた耐熱性接着材料を確実に得ることができる。

10